



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C07C 15/46, 5/333, 7/48, B01J 23/62, 23/78</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/03806</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月28日(28.01.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03158</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月14日(14.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/192118 1997年7月17日(17.07.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 浜名良三(HAMANA, Ryoza)[JP/JP] 鈴木正平(SUZUKI, Shohei)[JP/JP] 大林修二(OBAYASHI, Syuji)[JP/JP] 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内 Mic, (JP) 滝口 真(TAKIGUCHI, Makoto)[JP/JP] 〒300-0397 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki, (JP)</p>		<p>藤田 尚(FUJITA, Hisashi)[JP/JP] 〒314-0102 茨城県鹿嶋郡神栖町東和田17番地1 三菱化学株式会社 鹿嶋事業所内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING STYRENE</p> <p>(54)発明の名称 スチレンの製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for producing styrene by the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene, wherein the dehydrogenation of ethylbenzene is conducted through at least the following steps (1) to (3), whereby styrene can be produced in a high yield by controlling the lowering of the selectivity of an oxidation catalyst toward the oxidation of hydrogen by removing alkaline substances from a reaction mixture to be introduced into the step (2): step (1): ethylbenzene is dehydrogenated in the presence of a dehydrogenation catalyst to give a reaction mixture containing styrene and hydrogen, step (2): the reaction mixture is brought into contact with the oxidation catalyst to selectively oxidize the hydrogen contained in the mixture, thereby forming water, and step (3): the mixture obtained by the oxidation is brought into contact with the dehydrogenation catalyst to dehydrogenate unreacted ethylbenzene contained in the mixture, thereby giving styrene.</p>		

(57)要約

エチルベンゼンの酸化脱水素法によるスチレンの製造において、少なくとも下記工程（１）ないし（３）を含むエチルベンゼンの脱水素反応によるスチレンの製造方法において、工程（２）に供給される反応混合物中のアルカリ性物質を予め除去しておくことによって、酸化触媒の水素酸化選択性の低下を抑制して高い収率でスチレンを得ることができる。

工程（１）：エチルベンゼンを脱水素触媒の存在下に脱水素させてスチレン及び水素を含有する反応混合物を得る工程。

工程（２）：該反応混合物を酸化触媒と接触させて混合物中に含まれる水素を選択的に酸化して水とする工程。

工程（３）：この酸化処理混合物を脱水素触媒と接触させて混合物中に含まれる未反応エチルベンゼンを脱水素させてスチレンを得る工程。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴスラビア
ZW ジンバブエ

明 細 書

スチレンの製造方法

5 技術分野

本発明は、スチレンの製造方法に関する。詳しくは、エチルベンゼンの酸化脱水素法によりスチレンを製造する方法において、酸化触媒の水素酸化選択性の低下を抑制する方法に関する。

スチレンは、ポリスチレン、合成ゴム、ABS樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の原料として重要な化合物である。

背景技術

エチルベンゼンの脱水素反応によるスチレンの製造方法については、従来から多くの文献に記載される等公知になっており、例えば、鉄-カリウム系の脱水素触媒を使用するプロセスが工業的に実施されている。

しかしながら、一般に脱水素反応においては、反応平衡の制約を強く受けるため、エチルベンゼンの場合にも、高い転化率を得ることはできない。また、脱水素反応は吸熱反応であるために、断熱型反応器での反応においては脱水素反応の進行と共に反応温度が低下し、エチルベンゼンの高い転化率を得ることは更に困難である。

そのため、①「反応平衡をずらす」、②「反応温度の低下を補う」ことを主目的として、反応プロセスにおいて脱水素触媒と共に酸化触媒を使用するいわゆる酸化脱水素法が提案されている。

例えば、特開昭60-130531号公報には、脱水素性炭化水素を鉄化合物とアルカリ性金属とからなる脱水素触媒と接触させて、得られた反応混合物を第8族の貴金属とスズとからなる酸化触媒の存在下に処理して、該混合物に含まれる水素を選択的に酸化すると共に、この処理混合物を再加熱し、再び脱水素反応に付し、脱水素した炭化水素を回収する方法が述べられている。

本発明者等が検討した結果、水素の選択酸化反応を行う酸化脱水素法の場合に、酸化触媒に供給されるエチルベンゼンと水素等との混合物中にアルカリ性物質が含まれていると、この触媒にアルカリ性物質が付着するためにその選択性が阻害され、酸化触媒上でエチルベンゼン等の炭化水素が燃焼し、二酸化炭素の生成量が増加することが判明した。

例えば、エチルベンゼンの脱水素触媒中にはカリウム化合物が含まれていることは公知であり、カリウム化合物は脱水素反応中に飛散することも知られている (B. D. Herzog et. al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23, (2), 187 (1984) ; 早坂ら、第24回日本芳香族工業会大会要旨集, p 36 (1990) 等)。

そこで、脱水素反応と水素の選択酸化反応を直列で交互に行う場合、カリウム化合物の飛散が起これば、酸化触媒の選択性が著しく低下することになる。

一方、二酸化炭素は脱水素触媒の脱水素活性を低下させる働きを持つことが知られている (平野, 触媒, 29, (8), 641 (1987) 等)。従って、酸化工程において二酸化炭素の生成量が増加することは後段の脱水素反応の転化率が抑制されることを意味し、次の脱水素反応上好ましくない。

本発明の目的は、エチルベンゼンの脱水素反応により生成するスチレンと水素を含有する反応混合物中の水素を選択的酸化反応により燃焼させた後、更に該混合物中に含まれる未反応のエチルベンゼンを脱水素反応させてスチレンを製造する方法において、酸化触媒の水素酸化選択性の低下を抑制する方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、エチルベンゼンの脱水素反応触媒層の下流側、且つ脱水素反応生成物中の水素の選択酸化反応触媒層の上流側で脱水素反応生成物中に微量含まれるアルカリ性物質を除去することにより、水素の選択酸化触媒の選択性を阻害することなく酸化反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、少なくとも下記工程（１）ないし（３）を含むエチルベンゼンの脱水素反応によるスチレンの製造方法において、工程（２）に供給される反応混合物中のアルカリ性物質を予め除去しておくことを特徴とするスチレンの製造方法。

5 工程（１）：エチルベンゼンを脱水素触媒の存在下に脱水素させてスチレン及び水素を含有する反応混合物を得る工程。

工程（２）：該反応混合物を酸化触媒と接触させて混合物中に含まれる水素を選択的に酸化して水とする工程。

10 工程（３）：この酸化処理混合物を脱水素触媒と接触させて混合物中に含まれる未反応エチルベンゼンを脱水素させてスチレンを得る工程。
にある。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の実施例に用いられる反応管の縦断面図である。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるスチレンの製造方法とは、例えば以下のようなものである。

「脱水素反応＋酸化反応＋脱水素反応」の場合：

20 エチルベンゼン（スチレンを含有していても差し支えない）を温度：５００～
７００℃及び圧力：４．９～９８１ｋＰａにおいて、前段の脱水素反応器（触媒層）に流通させ、脱水素反応によりスチレン、水素、未反応エチルベンゼン等の混合物を得る。得られた混合物を酸化反応器（触媒層）に流通させ、水素の選択的酸化触媒の存在下、新たに導入された酸素含有ガスを用いて水素の選択酸化を行う。更に、この酸化反応器（触媒層）から生じる混合物を後段の脱水素反応器（触媒層）に流通させ、未反応エチルベンゼンの脱水素を行いスチレンを得る。
25 この際、酸化反応器では、水素の内部燃焼による発熱により温度が上昇すると共に、水素が酸化（燃焼）されて減少するために、後段の脱水素反応の平衡阻害が

小さくなるという利点が生じる。

ここでエチルベンゼンの脱水素反応工程の後、即ち該反応触媒層の下流側であって且つ脱水素反応生成物中の水素の選択酸化反応工程の前、即ち該反応触媒層の上流側に脱水素反応生成物中に微量含まれるアルカリ性物質を除去することにより、水素の選択酸化反応触媒層における酸化反応の水素選択率が向上し、その結果それ以外の炭化水素の燃焼から生成する二酸化炭素生成量の増加を抑制することから、酸化反応触媒層の後部にある脱水素反応触媒層での脱水素反応において高い転化率を得ることができる。

また、供給するエチルベンゼン中に水蒸気を含むことは好ましい方法である。水蒸気は、脱水素反応において、エチルベンゼンや生成するスチレンの分圧を下げ、コークの生成を抑制する働きを持つと言われている。ここで、水蒸気とエチルベンゼンの比率に特別な制限は無いが、フィードする水蒸気とエチルベンゼンのモル比は1/5以下が好ましく、1/4～1/5が更に好ましい。

必要に応じて上記の脱水素反応器（触媒層）と水素の酸化反応器（触媒層）は、更に多段に組み合わせて反応を実施することもできる。勿論、それらの脱水素反応器（触媒層）と酸化反応器（触媒層）の間でアルカリ性物質の除去を実施することが必要である。しかしながら、脱水素反応器（触媒層）が5段以上の組み合わせでは、得られる効果に対して、投資が大きくなり現実的ではない。

本発明で用いられるエチルベンゼンの脱水素触媒としては、例えば前述の特開昭60-130531号公報に記載されている『鉄化合物と周期律表の第1A族及び第2A族から成る群から選ばれたアルカリ性金属とから成る脱水素触媒』が好適に用いられる。本願明細書に使用される「アルカリ性金属」とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムを包含する周期律表の第1A族及び第2A族の金属を言う。更には本発明の好ましい具体例における脱水素触媒は、周期律表の第4B族、第5B族、及び第6B族の金属を含んでいてもよい。また、特開平4-277030号公報に記載されている『酸化鉄及び酸化カリウム主体の構成』の触媒も好ましい例として挙げられる。本発明のプロセスにおいて使用さ

れる好適な脱水素触媒の組成は、実質的には酸化第二鉄が70～80重量%、酸化カリウムが10～20重量%であり、その他の成分が少量含まれていても良い。

本発明で用いられる水素の選択的酸化触媒としては、周期律表の第4族、第5族及び第8族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒もしくは周期律表の第4族と第5族から選ばれる少なくとも1種の金属と周期律表の第8族の金属から選ばれる少なくとも1種の金属の両者を含む触媒が挙げられる。例えば、前述の特開昭60-130531号公報に記載されている『周期律表の第8族の貴金属とスズとから成る酸化触媒、さらに好ましくは、1から500m²/gの範囲の表面積を有する無機支持体上に複合された周期律表の第8族の貴金属とスズとから成る酸化触媒』や、特開昭61-225140号公報に記載されている『第8族貴金属、第4A族金属および第1Aまたは第2A族金属から成る酸化触媒、さらに好ましくは、約900～1500℃の範囲の温度において焼成したアルミナ支持体上に構成された第8族貴金属、第4A族金属および第1Aまたは第2A族金属から成る酸化触媒』が挙げられる。また、特開平6-298678号公報に記載されている『スズ、又はスズとアルカリ金属を含有する触媒』及び特開平9-29095号公報に記載されているような周期律表の第4族、第5族、例えばSn、Ti、Ta、Nb等と、周期律表第8族、例えばPt、Pdとを含む触媒も好ましい触媒として使用できる。

脱水素触媒から飛散するアルカリ性物質の特定はなされていないが、高温の水蒸気と二酸化炭素の存在下で発生していることから、例えば炭酸カリウム等のアルカリ性金属の炭酸塩又は、水酸化カリウム等のアルカリ性物質の水酸化物等が飛散物質として推定される。

本発明で言う「アルカリ性物質」とは、上述のアルカリ性金属の、酸化物、炭酸塩、水酸化物等のアルカリ性金属を含有する化合物の総称である。

本発明においてアルカリ性物質を除去するとは、酸化反応用の触媒の劣化を引き起こすことなく、安定して運転が継続できるような程度まで、工程(2)へ供給される反応混合物中のアルカリ性物質の含有量を削減することを言う。

アルカリ性物質を除去する方法としては、工程(1)と工程(2)との間にア

ルカリ性物質の、サイクロン、バグフィルター、スクラバー等の集塵装置からなる除去層を設ける方法や、吸着剤を充填した固定層式、移動層式、流動層式等の吸着装置からなる吸着層を設ける方法が挙げられる。ここで、工程（１）と工程（２）との間とは、工程（１）におけるエチルベンゼンの脱水素触媒層の下流側から次の工程（２）における脱水素反応混合物中に含まれる水素の選択的酸化触媒層の上流側迄の間を意味する。

上述の吸着層とは、アルカリ性物質を物理的に又は化学的に吸着する吸着剤からなる層をいう。吸着剤としては、アルカリ性物質を吸着する性質を保有する物質であれば特に限定されないが、その具体例としては、例えば、シリカ化合物、アルミナ化合物、シリカーアルミナ系混合物を高温で焼成した化合物（セラミックと称されるもの）、酸化鉄、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機酸化物（単独）、若しくはこれら複数の混合物、又はこれらの複合体が挙げられる。また形状は、ボール状、ハニカム状の成型体、押し出し成型体（円柱状、パイプ状等）や、不定型成型体等、いかなる成型体でも良い。

なお、吸着剤の使用量については特に限定はされないが、通常は、脱水素触媒の容積１に対して吸着剤の容積を０．００１倍～２倍の範囲で、好ましくは０．００５倍～１倍の範囲で使用することが望ましい。吸着剤を上記の量を越えて使用しても効果の増大はなく、逆に設備が大きくなり、設備費用が増加する。一方、吸着剤量が上記未満では短期間で吸着剤が破過してしまい、安定運転の期間が短くなってしまう。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

《実施例－１》

酸化触媒は、特開平９－２９０９５号公報の実施例１に準拠して製造した。

詳しくは、先ず、水６２３．６ｇに濃硝酸４４．１ｇと塩化スズ７．６ｇを加え、得られた溶液を α -アルミナ水和物１１３９．６ｇに加え、この溶液を１５

秒間徐々に混合し、更に5分間より激しく混合した。得られたゲル状物質を押し出し機を用いて押し出し、オーブン中95℃で2時間乾燥した。この操作を繰り返す、得られたオーブン乾燥物2943gを350℃で1時間、更に600℃で3時間焼成後、一旦室温まで徐冷した。予め焼成した押し出し品535gを乾燥雰囲気において6時間かけて1040℃の温度に加熱した後、更に3時間同温度に維持し、その後6時間かけて室温まで徐冷した。次に、水142.5gに、白金2.54重量%を含む塩化白金酸溶液12.9g、リチウムを0.88重量%含む硝酸リチウム溶液37.3g及び濃硝酸7.3gを加え、混合しながらガラス製のエバポレーターに移した。その溶液に上記の焼成した押し出し品を163.6g(200cc)加え、95℃にて含浸操作を行った。含浸した押し出し品をオーブン中150℃の温度で2時間乾燥し、その後、石英管中650℃の温度で更に2時間焼成処理を行った後、室温まで冷却し、Pt-Sn系の酸化触媒を得た。

(反応)

外径6mmの熱電対挿入管を装着した内径21mmの反応管に、図1に示すように市販の脱水素触媒(日産ガードラー触媒:G-84C)を36cc充填し、その下部にアルカリ性物質の吸着剤として市販のシリカ-アルミナ系のセラミックボール-1(チップトン社製、3mm球)を10cc充填した。その下部に前述の酸化触媒を21cc充填し、更に酸化触媒の下部に上記と同じ脱水素触媒を36cc充填した。分割ヒーターによる温度制御を実施しながら、窒素流通下に脱水素触媒入口温度を600℃に昇温し、次いで、スチレン/エチルベンゼンの混合物、水、水素を反応管の上部から、また空気と窒素の混合ガスをアルカリ性物質の吸着剤の下部に導入して反応を開始した。反応中、脱水素触媒層と吸着剤層は、ほぼ600℃の等温に保った。また、酸化触媒層での温度上昇は、30~40℃であった。触媒層に対するフィード全体の組成比は、

スチレン/エチルベンゼン/水/水素/酸素/窒素
= 0.4/1/11.5/0.36~0.48/0.18/2.05 (モル比)
である。また、圧力:65kPa、スチレン/エチルベンゼンの混合物の脱水素

触媒に対するLHSV：2.0／hrである。

反応開始後、各触媒層出口及び反応管出口の液とガスを試料採取し、それぞれの組成をガスクロマトグラフにより分析し、表－1に示す結果を得た。

《実施例－2》

- 5 吸着剤として、市販のシリカーアルミナ系のセラミックボール－2（チップトン社製、但しセラミックボール－1とはシリカ・アルミナの組成比が異なっている物）を使用したこと以外は実施例－1と同様の操作を行い、表－1に示す結果を得た。

《比較例－1》

- 10 吸着剤を充填しなかったこと以外は実施例－1と同様の操作を行い、表－1に示す結果を得た。

これらの反応例から、本発明の方法による吸着剤を使用した方法では、二酸化炭素の生成が増加せず、二層目脱水素触媒の活性が安定していることが分かる。

表-1 反応結果：

上段：出口ガス中の二酸化炭素濃度（容量％）

下段：二層目脱水素触媒のエチルベンゼン転化率（重量％）

5

10

15

20

例	吸着剤	反応時間（時）			
		5 0	2 5 0	5 0 0	8 0 0
実施例-1	セラミックボール-1	1. 2	1. 3	1. 2	1. 2
		5 0	4 7	4 5	4 5
実施例-2	セラミックボール-2	1. 3	1. 3	1. 3	1. 3
		4 8	4 7	4 5	4 5
比較例-1	な し	1. 5	2. 4	2. 9	3. 2
		4 3	2 8	2 0	1 8

産業上の利用可能性

このように、本発明の方法を用いれば、アルカリ性物質の飛散による酸化触媒の被毒がなくなることで、酸化触媒の選択性は低下せずに安定する。そのためスチレンやエチルベンゼン等炭化水素の燃焼が抑制され、二酸化炭素生成量の増加が抑えられる。その結果、酸化触媒層後部に置かれた脱水素触媒の経時的な活性低下も抑えられる。また、多段での脱水素反応においては、反応温度の低下がない上、平衡の制約が小さくなることから、吸着剤を使用しない場合と比較して全体として著しく高い収率でスチレンを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも下記工程（１）ないし（３）を含むエチルベンゼンの脱水素反応によるスチレンの製造方法において、工程（２）に供給される反応混合物中のアルカリ性物質を予め除去しておくことを特徴とするスチレンの製造方法。

工程（１）：エチルベンゼンを脱水素触媒の存在下に脱水素させてスチレン及び水素を含有する反応混合物を得る工程。

工程（２）：該反応混合物を酸化触媒と接触させて混合物中に含まれる水素を選択的に酸化して水とする工程。

工程（３）：この酸化処理混合物を脱水素触媒と接触させて混合物中に含まれる未反応エチルベンゼンを脱水素させてスチレンを得る工程。

2. アルカリ性物質がカリウム化合物である請求項１に記載のスチレンの製造方法。

3. 工程（１）及び工程（３）で用いる脱水素触媒が鉄化合物と周期律表第１Ａ族及び第２Ａ族からなる群から選ばれたアルカリ性金属とからなる触媒である請求項１または２に記載のスチレンの製造方法。

4. 脱水素触媒が酸化鉄と酸化カリウムとを主成分とするものである請求項３に記載のスチレンの製造方法。

5. 工程（２）で用いる酸化触媒が周期律表の第４族、第５族及び第８族の金属から選ばれる少なくとも１種の金属を含む触媒である請求項１～４のいずれか１項に記載のスチレンの製造方法。

6. 工程（２）で用いる酸化触媒が周期律表の第４族と第５族から選ばれる少なくとも１種の金属と周期律表の第８族の金属から選ばれる少なくとも１種の金属の両者を含む触媒である請求項１～４のいずれか１項に記載のスチレンの製造方法。

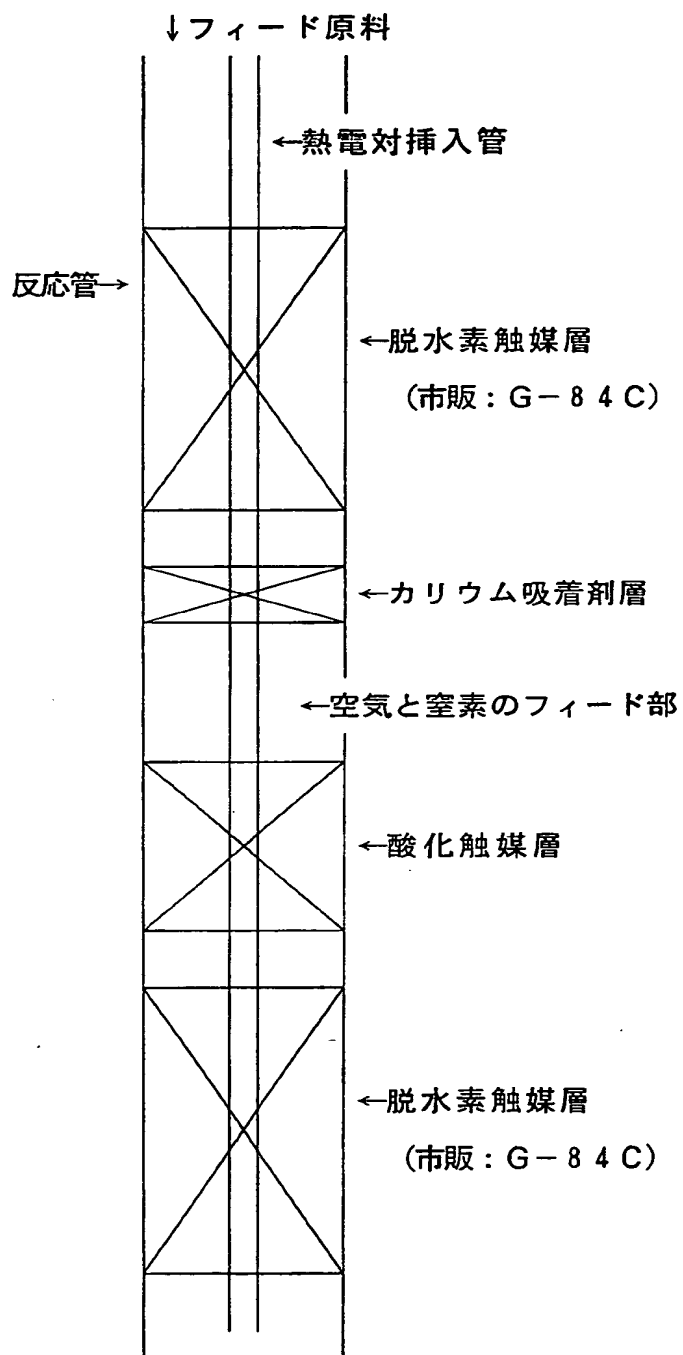
7. アルカリ性物質の除去を、工程（１）と工程（２）との間にアルカリ性物質の除去層を設けることによって行う請求項１～６のいずれか１項に記載のスチレンの製造方法。

8. アルカリ性物質の除去を、工程（１）と工程（２）との間にアルカリ性物質の吸着層を設けることによって行う請求項１～６のいずれか１項に記載のスチレンの製造方法。

5 9. アルカリ性物質の吸着層がシリカ系化合物、アルミナ系化合物、及びシリカ-アルミナ系複合化合物の群から選ばれる少なくとも１種の吸着剤からなる請求項８に記載のスチレンの製造方法。

10. 吸着剤の使用量が、脱水素触媒との容積比率として０．００１～２倍の範囲である請求項８又は９に記載のスチレンの製造方法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁶ C07C15/46, 5/333, 7/48, B01J23/62, 23/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁶ C07C15/46, 5/333, 7/48, B01J23/62, 23/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-29095, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 4 February, 1997 (04. 02. 97), Claims & EP, 730906, A1	1-10
A	JP, 5-68885, A (Nissan Girdler Catalyst Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23. 03. 93), Claims & EP, 502510, A1 & US, 5190906, A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
4 September, 1998 (04. 09. 98)

Date of mailing of the international search report
16 September, 1998 (16. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03158

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C 07 C 15 / 46, 5 / 333, 7 / 48, B 01 J 23 / 62, 23 / 78

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C 07 C 15 / 46, 5 / 333, 7 / 48, B 01 J 23 / 62, 23 / 78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-29095, A (三菱化学株式会社), 4. 2月. 1997 (04. 02. 97), 特許請求の範囲& E P, 730906, A1	1-10
A	J P, 5-68885, A (日産ガードラー触媒株式会社), 23. 3月. 1993 (23. 03. 93), 特許請求の範囲& E P, 502510, A1& US, 5190906, A	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 09. 98

国際調査報告の発送日

16.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤 森 知 郎

4 H

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3444